

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10214617 A**(43) Date of publication of application: **11 . 08 . 98**

(51) Int. Cl. **H01M 4/04**
H01M 10/40

(21) Application number: **09015659**(22) Date of filing: **29 . 01 . 97**(71) Applicant: **FUJI FILM SELLTEC KK FUJI
PHOTO FILM CO LTD**(72) Inventor: **NISHIDA KAZUHIRO
NODA KAZUAKI****(54) SHEET TYPE ELECTRODE AND NON-AQUEOUS
SECONDARY BATTERY USING THE SAME****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with little variation of discharge capacity by manufacturing a sheet type electrode so that an amount of fluctuation of an electrode porosity in a direction for a painted width is kept in a specific range.

SOLUTION: In a sheet type electrode in which electrode mix is coated on a sheet like collector, the amount of fluctuations of an electrode porosity in the direction of coating width so set so that it is kept within 5%. In this case, it is preferable that the porosity after

compression is kept in not less than 10% but not more than 40%, and the porosity is made uniform throughout the electrode. In addition, in order to manufacture the electrode continuously and to compress the electrode after coating, a pressing pressure per unit area of the electrode is stabilized, by using a press roller. The pressing pressure per unit area (1cm²) should preferably be not less than 0.1t but not more than 15t. In order to stabilize the pressing pressure in the width direction, a pair of press rollers on an upper and lower sides in which an amount of crown in a part abutting the electrode is kept in not less than 1μm but not more than 40μm of the roller is used preferably.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

SHEET TYPE ELECTRODE AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY USING THE SAME

Patent Number: JP10214617
Publication date: 1998-08-11
Inventor(s): NISHIDA KAZUHIRO; NODA KAZUAKI
Applicant(s):: FUJI FILM SELLTEC KK; FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10214617
Application JP19970015659 19970129
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/04 ; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with little variation of discharge capacity by manufacturing a sheet type electrode so that an amount of fluctuation of an electrode porosity in a direction for a painted width is kept in a specific range.

SOLUTION: In a sheet type electrode in which electrode mix is coated on a sheet like collector, the amount of fluctuations of an electrode porosity in the direction of coating width so set so that it is kept within 5%. In this case, it is preferable that the porosity after compression is kept in not less than 10% but not more than 40%, and the porosity is made uniform throughout the electrode. In addition, in order to manufacture the electrode continuously and to compress the electrode after coating, a pressing pressure per unit area of the electrode is stabilized, by using a press roller. The pressing pressure per unit area (1cm^2) should preferably be not less than 0.1t but not more than 15t. In order to stabilize the pressing pressure in the width direction, a pair of press rollers on an upper and lower sides in which an amount of crown in a part abutting the electrode is kept in not less than $1\mu\text{m}$ but not more than $40\mu\text{m}$ of the roller is used preferably.

Data supplied from theesp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-214617

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/04

H 0 1 M 4/04

Z

10/40

10/40

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-15659

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 1 月29日

(71) 出願人 596148593

富士フイルムセルテック株式会社

宮城県黒川郡大和町松坂平 1 丁目 6 番地

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西田 和弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 野田 和秋

宮城県黒川郡大和町松坂平一丁目 6 番地

富士フイルムセルテック株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外 2 名)

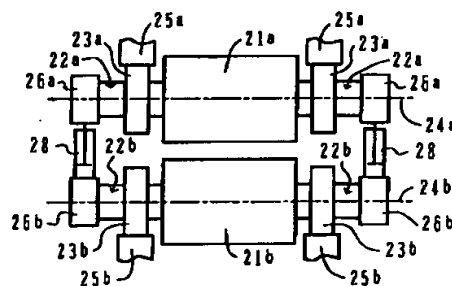
(54) 【発明の名称】 シート状電極とこれを用いた非水二次電池

(57) 【要約】

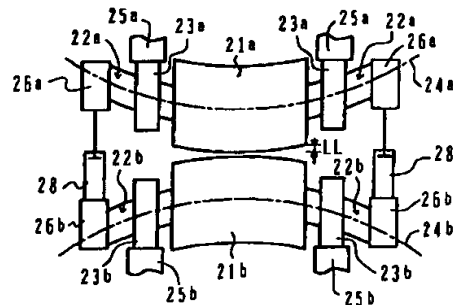
【課題】 集電体上に電極合剤を塗布して得た電極の空隙率を電極全体にわたり均一なものとするシート状電極の製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 シート状電極の製造方法は、油圧シリンダー (28) により油圧をかけてプレスロール (21) の軸 (22) を変位させることにより、電極に当接する部分のクラウン量を $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下に制御し、塗布幅方向の電極空隙率の変動量を 5% 以内にする。

(A) クラウンなし



(B) クラウンあり



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状の集電体上に電極合剤を塗布してなるシート状の電極の製造方法に於いて、塗布幅方向の電極空隙率の変動量を5%以内とすることを特徴とするシート状電極の製造方法。

【請求項2】 電極空隙率が10%以上、40%以下であり、塗布幅方向の電極空隙率の変動量を5%以内とすることを特徴とする請求項1に記載のシート状電極の製造方法。

【請求項3】 電極合剤の塗布後に、上下一対のプレスロールを有するプレス機による処理を行い、電極空隙率を制御することを特徴とする請求項1または2に記載のシート状電極の製造方法。

【請求項4】 該プレスロールの電極に当接する部分のクラウン量が $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である上下のプレスロール対を用いることを特徴とする請求項3に記載のシート状電極の製造方法。

【請求項5】 該プレスロールの内部が3以上の室に分割され、それぞれが油圧シリンダーに連結し、各室の油圧を制御することにより該プレスロールのクラウン量を制御することを特徴とする請求項4に記載のシート状電極の製造方法。

【請求項6】 該上下一対のプレスロールの軸を変位させることにより電極に当接する部分のクラウン量を $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下に制御することを特徴とする請求項3に記載のシート状電極の製造方法。

【請求項7】 油圧シリンダーにより油圧をかけて該プレスロールの軸を変位させることを特徴とする請求項6に記載の電極シートの製造方法。

【請求項8】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極シート及び負極シート、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターを有する非水二次電池に於いて、該正極シート及び負極シートが請求項1から7のいずれかにより製造された電極シートであることを特徴とする非水二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電極シートの製造方法に関し、特に電極シート中の空隙率分布を均一にすることのできる電極シートのプレス方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電極中の空隙の割合は電池性能に大きく影響することが知られている。特にリチウム非水電解質二次電池のように電解液に非水溶媒を用いた電池においては、適切な放電容量とサイクル特性を得るために空隙率を制御することが重要である。

【0003】 空隙率を制御するには電極合剤中の活物質や導電材、結着剤等の大きさや配合率を調節する方法があるが配合率の変更は電極活物質の量を変えることになるので好ましくない。そのため、機械的な圧縮により空

隙率を変更する方法が用いられている。

【0004】 例えば、特開平5-290833号公開公報には、炭素材料からなる負極の空隙率を25%から40%に設定することが提案されており、空隙率を制御する方法としては塗布後に加圧する方法、特にロールプレスによる圧縮が記載されている。しかし、プレスの圧力を高めると、電極の端部がより圧縮され、時には合剤中の活物質が破碎されたりする欠点がある。また、電極の幅方向にわたり空隙率のばらつきが生じやすい。このため、均一な特性の電池が安定に得られないと言う問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、集電体上に電極合剤を塗布して得た電極の空隙率を電極全体にわたり均一なものとする製造方法又はこれらの電極を用いた電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、シート状の集電体上に電極合剤を塗布してなるシート状の電極の製造方法に於いて、塗布幅方向の電極空隙率の変動量を5%以内とすることを特徴とするシート状電極の製造方法により解決された。

【0007】

【発明の実施の形態】 次に、本発明の好ましい態様について項に分けて説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0008】 ①シート状の集電体上に電極合剤を塗布してなるシート状の電極に於いて、塗布幅方向の電極空隙率の変動量を5%以内とすることを特徴とするシート状電極の製造方法。

【0009】 ②電極空隙率が10%以上、40%以下であり、塗布幅方向の電極空隙率の変動量を5%以内とすることを特徴とする項1に記載のシート状電極の製造方法。

【0010】 ③電極合剤の塗布後に、上下一対のプレスロールを有するプレス機による処理を行い、電極空隙率を制御することを特徴とする項1または2に記載のシート状電極の製造方法。

【0011】 ④該プレスロールの電極に当接する部分のクラウン量が $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である上下のプレスロール対を用いることを特徴とする項3に記載のシート状電極の製造方法。

【0012】 ⑤該プレスロールの内部が3以上の室に分割され、それぞれが油圧シリンダーに連結し、各室の油圧を制御することにより該プレスロールのクラウン量を制御することを特徴とする項4に記載のシート状電極の製造方法。

【0013】 ⑥該上下一対のプレスロールの軸を変位させることにより電極に当接する部分のクラウン量を $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下に制御することを特徴とする項3に

記載のシート状電極の製造方法。

【0014】⑦油圧シリンダーにより油圧をかけて該プレスロールの軸を変位させることを特徴とする項6に記載の電極シートの製造方法。

【0015】⑧リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極シート及び負極シート、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターを有する非水二次電池に於いて、該正極シート及び負極シートが項1から7のいずれかにより製造された電極シートであることを特徴とする非水二次電池。

【0016】以下本発明の実施の形態について詳述する。電極の空隙率は、電極の厚みと電極材料の比重を測定することにより計算することができる。空隙率は電極合剤の塗布及び乾燥の直後は20%～60%であることが多いが、これを以下に述べる方法で圧縮する。圧縮後の空隙率は10%以上40%以下が好ましく、15%以上30%以下が特に好ましい。10%以下では、非水電解液の電極中への浸透が遅くなり、40%以上では電池の放電時の容積エネルギー密度が低下する。ここでの空隙率の値は、電極上の合剤層全面についての平均値である。

【0017】空隙率は電極全面に均一であることが望ましく、特にリチウムイオン二次電池のような高容量型では、サイクル寿命を長くする上で重要である。塗布の幅方向（シート状電極の短尺方向）にわたり空隙率の変動量が5%以内が好ましく、3%以内が特に好ましい。空隙率の変動量は、（空隙率の最大値－空隙率の最小値）で表される。

【0018】塗布後の電極を圧縮するには、面状のプレス機でも、ローラー型のプレス機でも良い。電極を連続して製造するためにはプレスローラーを用いるのが好ましい。幅方向の空隙率を一定にするには、電極の単位面積当たりのプレス圧力を一定にすることが必要である。単位面積（1cm²）当たりのプレス圧力は、0.1t以上15t以下が好ましく、0.5t以上8t以下が特に好ましい。15t以上の圧力を加えると、電極中の活物質等の粒状物質が破碎される等の問題が生じるし、0.1t以下の圧力では実質的に電極の空隙率を低くすることができない。

【0019】幅方向のプレス圧力を一定にするためには、ローラーの電極に当接する部分のクラウン量が1μm以上40μm以下である上下のプレスロール対を用いることが好ましい。クラウン量は、より好ましくは2μm以上30μm以下、特に好ましくは3μm以上25μm以下である。クラウン量はローラーの中心線から中央部の外周までの距離とローラー端部の外周までの距離の差である。好ましいローラーの電極に当接する部分の形状は電極に対し凸型である。ローラーは、電極と反対側が電極側と対称形でも良いし、相似形あるいは直線的であつても良い。

【0020】ローラー対にいわゆる太鼓型のローラーを用いることは機械的には最も容易であるが、電極の厚み又は幅等の違いによってクラウン量の異なるローラーに変更する必要がある製造工程での生産効率が良くない。

【0021】最も好ましいプレスの方法はプレスローラーを交換せずに1組のローラーで様々な圧縮加重によるたわみ量に対応して、ローラーのクラウン形状を可変できる方法である。以下、その方法を示す。

【0022】図1は、プレスローラーを模式的に示す図である。図1（A）は、クラウン量を0にした時のプレスローラーを示し、図1（B）はクラウン量を持たせた時のプレスローラーを示す。図2は、図1に対応し、実際に使用するプレスローラーを示す図である。図2

（A）は、プレスローラーを正面方向から見た図であり、かつローラーの中心線で切断した断面図である。図2（B）は、プレスローラーを側面方向から見た図であり、かつ図2（A）のA-A断面図である。

【0023】上プレスロール21aと下プレスロール21bは、ロール対を構成し、間に電極シートを挟むようにして電極シートを圧縮する。上プレスロール21aは、軸22aを有し、回転可能に支持されている。軸受23aは、上プレスロール21aの両端で軸22aを回転可能に支持する。また、軸受23aは、スタンド25aにより、固定されている。つり輪26aは、内部に軸受を有し、軸受23aの外側で軸22aを回転可能に支持する。

【0024】下プレスロール21bは、上記と同様に、軸22bが軸受23bとつり輪26bに回転可能に支持されている。軸受23bは、スタンド25bにより固定されている。

【0025】油圧シリンダ28は、上部つり輪26aと下部つり輪26bを連結する。油圧シリンダ28に油圧をかけない時には、図1（A）に示すように、上部軸22aの中心軸24aと下部軸22bの中心軸24bがほぼ直線となる。この時、プレスロール21aと21bは、ともにクラウン量が0である。

【0026】油圧シリンダ28に油圧をかけると、図1（B）に示すように、上部つり輪26aと下部つり輪26bを押し広げる方向に荷重が働く。軸受23aと23bはそれぞれスタンド25aと25bにより固定されているので、軸22aと22b（及び軸の中心線24aと24b）はそれぞれ軸受23aと23bを支点としてたわむ。この荷重により、上プレスロール21aは下に凸の形状となり、下プレスロール21bは上に凸の形状となる。プレスロール21aと21bは、それぞれクラウン量Lを持つクラウン形状となる。プレスロールを交換しなくても、一対のプレスロール21a、21bを用いて油圧シリンダ28の油圧荷重を制御することにより、所望のクラウン量Lに設定することができる。電極の厚み又は幅等に応じて、クラウン量Lを適切に設

定すれば、どのような電極であっても空隙率を幅方向についてほぼ一定にすることができる。

【0027】プレスロールの軸の中心線を変位させれば、クラウン量を変化させることができる。プレスロールの軸の中心線を変位させるには、油圧シリンダを用いる方法に限定されず、その他の方法を用いてもよい。

【0028】図3は、他のプレスローラーを模式的に示す図である。図3(A)は、クラウン量を0にした時のプレスローラーを示し、図3(B)はクラウン量を持たせた時のプレスローラーを示す。

【0029】上プレスロール31aと下プレスロール31bは、それぞれ軸32aと32bにより回転可能に支持されている。上プレスロール31aは、内部が軸32aの方向に例えば5つの部屋に分割されており、各部屋には軸32aの内部を通して、別々に油33aを供給することができる。各部屋に供給する油33aの圧力を制御することにより、各部屋の油圧を独立に設定することができる。同様に、下プレスロール31bは、内部が軸32bの方向に例えば5つの部屋に分割されており、各部屋に供給する油33bの圧力を制御することにより、各部屋の油圧を独立に設定することができる。

【0030】上プレスロール31a内の全ての部屋の油圧を同じにし、下プレスロール31b内の全ての部屋の油圧を同じにすれば、図3(A)に示すように、プレスロール31aと31bのロール面は平らになり、クラウン量が0になる。

【0031】一方、プレスロール31aと31bのそれぞれについて、真中の部屋の油圧を高くし、両端に向かうに従って部屋の油圧を低くすれば、図3(B)に示すように、各部屋の体積が油圧に従って膨張し、プレスロール31aと31bは共にクラウン形状となる。各部屋の油圧を制御することにより、クラウン量LLを変化させることができる。

【0032】なお、各プレスロール内の部屋の数は、5つに限定されず、少なくとも3つ以上あることが好ましい。また、油圧の代わりに気圧を制御して、クラウン量を変化させてもよい。油圧の代わりに、又は油圧と共に、プレスロールの弾性係数を変化させてもよい。たとえば、中央で薄く、両端に向かうに従って厚くなる円筒状壁を有するプレスロールを用いてもよい。

【0033】上記の方法によりプレスされた電極は、矩形型の電極又は電極シートを用いる全ての電池に適用されるが、1例として以下では、リチウムを活性物質とする非水二次電池について詳述する。非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活性物質あるいは負極材料の他、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。塗布液及び電極シートは次のようにして作ることができ

る。

【0034】電極合剤（正極合剤又は負極合剤）の塗布液を調製するために用いられる混合、分散装置は一般的な方式のものが用いられる。例えば、水平円筒形混合機、V形混合機、二重円錐形混合機、パドル形混合機、リボン混合機、遊星運動形混合機、スクリー形混合機、高速流動形混合機、水平単軸形混練機、水平複軸形混練機、垂直軸形混練機等が用いられる。具体的には、縦形リボン形混合機、横型リボン混合機、縦形スクリー混合機、横型スクリー混合機、ボールミル、ピンミキサ、双腕形ニーダ、加圧ニーダ、サンドグライнда、万能ミキサ、らいかい機、カッターミキサ等が挙げられるが、これに限定されるものではない。もちろん前記混合、分散装置を単独であるいは組み合わせて実施することができる。

【0035】電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、調製された電極合剤は主に集電体の上に塗布、乾燥、圧縮されて用いられる。圧縮は、例えば上記のプレス方法により行なわれる。塗布されたシート状の電極の塗布層の厚み、長さや幅は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で1~600 μ mが特に好ましい。導電性支持体（集電体）に働く張力は特に限定されるものではないが、10g/cm~2000g/cmが好ましく、特に20g/cm~1000g/cmが好ましい。また、支持体は走行位置が変動する場合にはEPC（エッジ・ポジション・コントローラー）等によって制御される。

【0036】電極合剤が塗布された支持体は、乾燥室に搬送され、溶媒が除去される。乾燥方法としては、特に限定されるものではなく、一般的な方法を用いることができ、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、接触ドラム方式、マイクロ波、低湿度風、誘導加熱等を単独で、あるいは組み合わせて実施することができる。乾燥温度は、20℃~350℃が好ましく、特に40~200℃が好ましい。支持体の張力は支持体の耐力、バツキ、カール、シワ等で適宜選択されるが、10g/cm~2000g/cmが好ましく、特に20g/cm~1000g/cmが好ましい。

【0037】支持体に塗布された電極合剤は、乾燥後上記の方法によりプレス処理される。プレスローラーの直径は100mm以上3000mm以下が好ましく、プレス圧力は200kg/cm²~10000kg/cm²が好ましい。プレス速度は0.1m/分~50m/分が好ましい。プレス温度は室温~200℃が好ましい。支持体の張力は支持体の耐力、バツキ、カール、シワ等で適宜選択されるが、10g/cm~2000g/cmが好ましく、特に20g/cm~1000g/cmが好ましい。

【0038】電極合剤中に水が残存する場合、必要に応じて脱水工程を設け、水を取り除くことが行なわれる。

脱水の方法としては、一般の方法が用いられるが、特に熱風、真空、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、低湿度風、誘導加熱、電子線等を単独で、あるいは組み合わせで実施することができる。乾燥温度は、 $20^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましい。含水量は電池全体で 2000ppm 以下が好ましく、電極合剤中では 500ppm 以下にすることが好ましく、 200ppm 以下がより好ましい。

【0039】電極シートは必要な形状に裁断して用いられる。裁断の方法として、慣用剪断法、精密打抜法、バリなし剪断法、平押し法、上下抜き法、バリ寄せ打抜法等が用いられる。裁断は張力 $10\text{g}/\text{cm}\sim 2000\text{g}/\text{cm}$ が好ましく、特に $20\text{g}/\text{cm}\sim 1000\text{g}/\text{cm}$ が好ましい。張力は支持体の耐力、バツツキ、カー

ル、シワ、電極の幅精度等で適宜選択される。

【0040】図4は、シリンダ型電池の断面図である。電池の形状はシリンダー、角のいずれにも適用できる。電池は、セパレーター10と共に巻回した電極シート8、9を電池缶11に挿入し、電池缶11と負極シート9を電氣的に接続し、電解液15を注入し封口して形成する。電池蓋12は正極端子を有し、ガスカート13を介して電池缶11の上部口に嵌合される。電極シート8は、電池蓋12に電氣的に接続される。この時、安全弁14を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保証するためにPTC（正温度係数）素子16を用いるのが好ましい。

【0041】正極中の活物質は、軽金属を挿入放出できるものであれば良いが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物であり、更に好ましくは Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_c\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ （ここで $x=0.05\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $z=1.5\sim 5$ ）である。

【0042】以下、本明細書で言う軽金属とは、周期律表第1A族（水素を除く）及び第2A族に属する元素であり、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムであり、特にリチウムであることが好ましい。

【0043】負極中の活物質は、軽金属を挿入放出できるものであれば良いが、好ましくは黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長黒鉛）、コークス（石炭または石油系）、有機ポリマー焼成物（ポリアクリロニトリルの樹脂または繊維、フラン樹脂、クレゾール樹脂、フェノール樹脂）、メソフェースピッチ焼成物、金属酸化物、金属カルコゲナイド、リチウム含有遷移金属酸化物及びカルコゲナイドである。

【0044】特に、Ge、Sn、Pb、Bi、Al、Ga、Si、Sbの単独あるいはこれらの組み合わせから

なる酸化物、カルコゲナイドが好ましい。更に、これらに網目形成剤として知られている SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 などを加えて非晶質化させたものが特に好ましい。これらは化学量論組成のものであっても、不定比化合物であって良い。

【0045】これらの化合物の好ましい例として以下のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0046】 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 SnSiO_3 、 PbO 、 SiO 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_2GeO_3 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.07}\text{O}_{3.83}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.5}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.34}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ さらに負極材料は、軽金属、特にリチウムを挿入して用いることができる。リチウムの挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。

【0047】負極材料へのリチウム挿入量は、リチウムの析出電位に近似するまででよいが、上記の好ましい負極材料当たり $50\sim 700$ モル%が好ましい。特に $100\sim 600$ モル%が好ましい。

【0048】正極及び負極中の導電剤は、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉、金属繊維やポリフェニレン誘導体であり、特にグラファイト、アセチレンブラックが好ましい。

【0049】正極及び負極中の結着剤は、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、澱粉、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR（styrene-butadiene-rubber）、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（EPDM:ethylene-propylene-diene methylene linkage）、

スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドであり、特にポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらは、粒子サイズが1ミクロン以下の水分散ラテックスとして使用するとより好ましい。

【0050】正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0051】セパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロンとの混合体、ポリエチレンとテフロンの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1μm、厚みが5~50μmの微孔性フィルムが好ましい。

【0052】電解液は、有機溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、ジオキソラン、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、アセトニトリル、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロ誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルTONの少なくとも1種以上を混合したもの、また電解質として、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムの1種以上の塩を溶解したものが好ましい。特にプロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン及び／あるいはジエチルカーボネートとの混合溶媒に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、及び／あるいは LiPF_6 を溶解したものが好ましく、特に、少なくともエチレンカーボネートと LiPF_6 を含むことが好ましい。

【0053】有底電池外装缶は、材質として、ニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板(同上)、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0054】ガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0055】電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0056】電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路(各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有す回路)を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路(DC-DCコンバータ等)を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0057】電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、使い捨てカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0058】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0059】実施例-1

(負極シートの作製) 負極材料 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ を 77.5 重量%、鱗片状黒鉛を 17.01 重量%、酢酸リチウムを 0.94 重量%、更に結着剤としてポリブツ化ビリニデンを 3.78 重量%およびカルボキシメチルセルロースを 0.77 重量%加え、水を媒体として混練して、負極合剤用スラリーを作製した。

【0060】該スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔 (集電体) の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥した。得られた電極の塗布幅は 500mm 、乾燥後の * 10

* 電極の厚み (集電体の両面のスラリーの厚み) は集電体を除き $152\mu\text{m}$ であった。その後ローラープレス機により電極の厚みを集電体を除き $91\mu\text{m}$ に圧縮成型した。プレスローラーは 500mm 径の固定クラウンのローラー対で、クラウン量は表 1 に記載した。表中の幅方向の空隙率変動は、幅方向における空隙率の範囲を示し、カッコ内は変動量 (空隙率の最大値 - 空隙率の最小値) を示す。

【0061】

【表 1】

負極シートの番号	ローラーの固定クラウン量	平均の空隙率	幅方向の空隙率変動
A-1	$0\mu\text{m}$	24%	18~27% (9%)
A-2	$3\mu\text{m}$	21%	20~23% (3%)
A-3	$10\mu\text{m}$	20%	18~22% (4%)
A-4	$45\mu\text{m}$	20%	18~24% (6%)

【0062】(正極シートの作製) 正極材料として、 LiCoO_2 を 92.71 重量%、アセチレンブラックを 3.26 重量%、炭酸水素ナトリウムを 0.93 重量%、さらに結着剤としてポリビニリデンフロライドを 1 重量%、エチルヘキシルアクリレートを主体とするアクリル酸との共重合体を 1.66 重量%、カルボキシメチルセルロースを 0.44 重量%加え、水を媒体として混練して正極合剤用スラリーを作製した。得られたスラリー※

※を厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (集電体) の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥し、集電体を除く厚みが $246\mu\text{m}$ の正極シートを作製した。上記の負極シートと同様な固定クラウンのローラー対でプレスし、集電体を除く厚みが $153\mu\text{m}$ の帯状正極シートを作製し表 2 の結果を得た。

【0063】

【表 2】

正極シートの番号	ローラーの固定クラウン量	平均の空隙率	幅方向の空隙率変動
C-1	$0\mu\text{m}$	27%	21~32% (11%)
C-2	$7\mu\text{m}$	22%	21~23% (2%)
C-3	$18\mu\text{m}$	20%	18~22% (4%)
C-4	$50\mu\text{m}$	19%	17~24% (7%)

【0064】表 1、表 2 の結果からプレスローラーのクラウン量を制御することにより、塗布幅方向の空隙率の変動を小さくできることは明らかである。クラウン量が $0\mu\text{m}$ では空隙率の変動量が大きく、クラウン量が $45\mu\text{m}$ と大きすぎても空隙率の変動量が大きくなってしまふ。クラウン量が $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であれば、空隙率の変動量が 5% 以下と小さく、好ましい。

【0065】(電極シートの裁断) 次に、電池性能について説明する。上記のプレスした負極シートおよび正極シートを 230°C で 20 分間熱処理した後、負極は 54mm 、正極は 55.5mm 幅にスリットした。

【0066】正極シートは、C-1 を使い、8 スリットをサンプルとし、それぞれ C-1a ~ C-1h とした。それぞれの空隙率の平均値は、21、24、27、3

0、32、30、27、25% であった。負極シートは A-2 を使い、スリット後、空隙率の平均値が 21% のスリットを 8 枚裁断して準備した。

【0067】(シリンダー電池の組立) 上記負極シートおよび正極シートのそれぞれの端部にニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空气中で 230°C 30 分間脱水乾燥した。

【0068】さらに、図 4 に示すように、脱水乾燥済み正極シート (8)、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター (セルガード 2400)、脱水乾燥済み負極シート (9) およびセパレーター (10) の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底シリンダー型電池缶 (11) に収納した。



【0069】さらに、1リットル当たりLiPF₆とLiBF₄を各々0.9, 0.1mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの容量比が2:2:6である混合液からなる電解質(15)を電池缶(11)に注入した。

【0070】正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を介してかしてシリンダー型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)とあらかじめリード端子により接続した。なお、(14)は安全弁である。

【0071】8枚の正極シートC-1a~C-1hをそれぞれ用いて8本の電池を作製した。8本の電池は、全て上記の負極シートA-2をスリットしたものを負極シートとして用いた。上記のようにして作製した8本の電池を、4.1Vまで充電後、電流0.5mA/cm²で2.8Vまで放電した時の放電容量のバラつきが5%あり、電流を5mA/cm²とした時は放電容量のバラつきが9%に増加した。

【0072】一方、正極シートC-2をスリットし、空隙率が21~23%のサンプルを使用した電池の場合、電流0.5mA/cm²の時の放電容量のバラつき*

*が1.5%、電流5mA/cm²の時の放電容量のバラつきが2%であった。

【0073】正極シートC-2は、正極シートC-1よりも空隙率の変動量が小さい。電池は、正極シートC-1を使用した時よりも正極シートC-2を使用した時の方が放電容量のバラつきが小さく、良好な性能を発揮する。電池に使用する電極シートは、空隙率の変動量が小さいことが好ましい。空隙率の変動量は、5%以内が好ましい。

【0074】実施例-2

(正極シートの作製) 実施例-1の正極シートと同じ材料を用いて正極合剤用スラリーを作製し、そのスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔(集電体)の両面に実施例-1と同じ方法で塗布、乾燥し、集電体を除く厚みが270μmの正極シートを作製した。その後、図2に示したプレスローラーを用いてプレスし、集電体を除く厚みが235μmの帯状正極シートを作製した。表3に、油圧シリンダによる油圧荷重を変化させてプレスを行なった結果を示す。

【0075】

【表3】

正極シートの番号	油圧シリンダ荷重	ローラーのクラウン量	平均の空隙率	幅方向の空隙率変動
E-1	35t	16μm	21%	19~24% (5%)
E-2	45t	20μm	20%	18~22% (4%)
E-3	50t	23μm	20%	18~22% (4%)
E-4	100t	45μm	18%	16~23% (7%)

【0076】油圧シリンダ荷重を大きくすれば、ローラーのクラウン量を大きくすることができる。油圧シリンダ荷重を制御することにより、少なくとも0~45μmの広範囲にわたってクラウン量を設定することができる。また、実施例-1の固定クラウンのローラーの場合と同様に、クラウン量を1μm以上40μm以下に設定すれば、空隙率の変動量を5%以下と小さくすることができ、好ましい。

【0077】

【発明の効果】本発明のように、塗布幅方向の電極空隙率の変動量が5%以内になるようにシート状電極を製造することにより、放電容量のバラつきが小さい電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】プレスローラーの模式図である。

【図2】実施例に使用したプレスローラーの断面図である。

【図3】他のプレスローラーの模式図である。

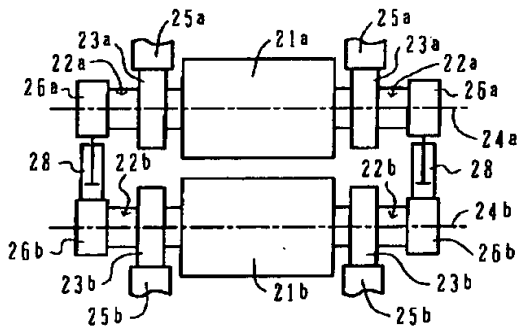
【図4】実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示したものである。

※【符号の説明】

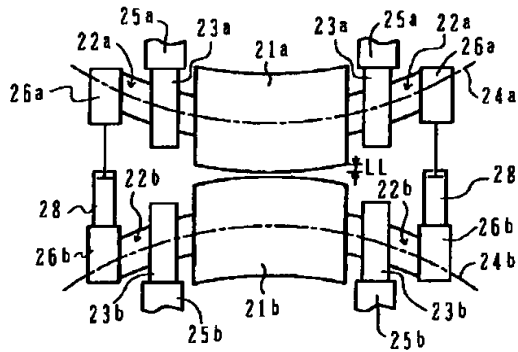
- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 電池缶
- 12 電池蓋
- 13 ガスケット
- 14 安全弁
- 15 電解液
- 16 PTC素子
- 21 プレスロール
- 22 軸
- 23 軸受
- 25 スタンド
- 26 つり輪
- 28 油圧シリンダ
- 31 プレスロール
- 32 軸
- 33 油

【図1】

(A) クラウンなし

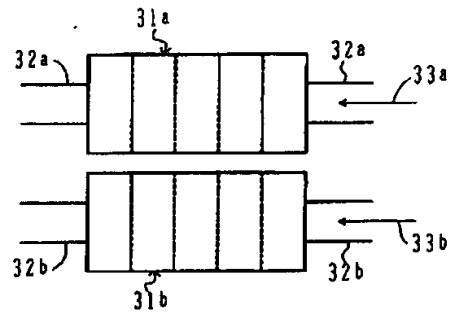


(B) クラウンあり

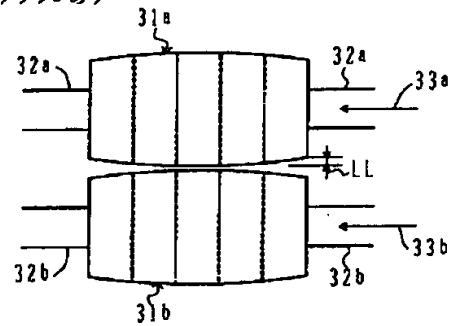


【図3】

(A) クラウンなし

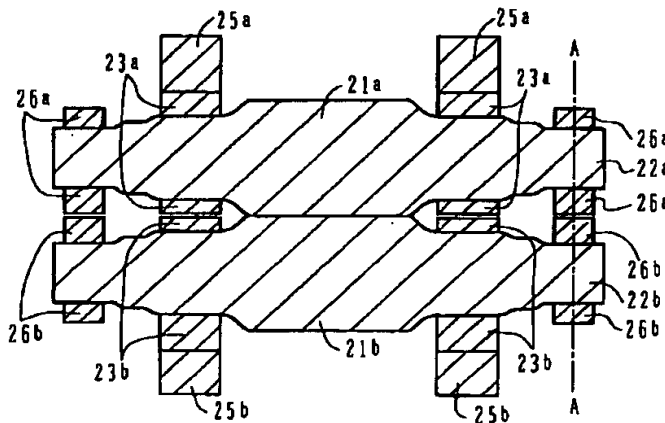


(B) クラウンあり

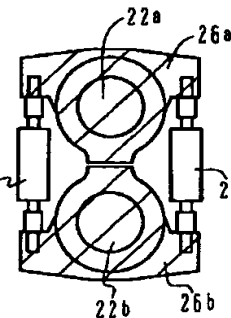


【図2】

(A) 正面図



(B) 側面図



【図4】

